

УДК 666.1.01

Н. М. БОБКОВА, Е. Е. ТРУСОВА, А. С. ДАМУТЬ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ СТЕКОЛ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 14.04.2015)

Введение. Одним из компонентов светильников на основе светодиодов являются светорассеивающие стекла, обеспечивающие выравнивание общего поля освещенности при использовании панелей с несколькими светодиодами повышенной мощности (например, для уличного освещения). Применение рассеивателей из органических полимеров в таких источниках, во-первых, не обеспечивает выравнивание поля освещенности, а во-вторых, они подвержены воздействию достаточно активного ультрафиолетового излучения от действия сразу нескольких светодиодов, что ограничивает срок их работы. Необходимая степень светорассеяния может осуществляться только при применении неорганических рассеивателей, в частности глушеных стекол. Последние относятся к двухфазным системам, оптическая неоднородность которых обусловлена присутствием с стеклофазе гетерогенных включений кристаллического или ликвационного характера.

Основными факторами, влияющими на степень глушения стекла или рассеяния проходящего света, являются: различия в показателях преломления основного стекла и глушащих частиц, размер и количество глушащих частиц в единице объема, вид применяемых глушителей, состав и свойства стекла. При этом одним из существенных показателей свойств для светорассеивающих стекол выступает их достаточно высокая просвечиваемость для падающего света, обеспечивающая светопропускаемость на уровне не менее 70–75%. Большая часть падающего света проходит через такие стекла диффузно рассеянно.

По степени глушения или светопропускания глушеные стекла подразделяются на опалесцирующие, опаловые, глухие и молочные [1–3]. Из них первые два типа, обладая невысокой степенью глушения, обеспечивают достаточно высокое светопропускание. Степень глушения или рассеяния в большей степени зависит от соотношения показателей преломления глушащих частиц и основной матрицы стекла. Чем больше разница в показателях преломления этих фаз, тем выше рассеивающая способность стекла.

Обычные натриево-кальциево-силикатные стекла относятся к группе кронов и имеют показатель преломления 1,48–1,53. Анализ показателей преломления глушащих фаз [1] приводит к выводу, что наиболее подходящими глушителями для светорассеивающих светотехнических стекол являются фториды (NaF , CaF_2 , $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, Na_2SiF_6), имеющие показатель преломления в пределах 1,33–1,44, т. е. несколько ниже n_D стекла, или фосфаты ($2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфаты цинка) со значением показателя преломления 1,59–1,62, т. е. несколько выше такового для стекла. При применении таких глушителей можно обеспечить светопропускание в светорассеивающих стеклах на достаточно высоком уровне.

В стеклах, глушенных соединениями фтора, наблюдается характерная особенность: они практически не дают слабых степеней глушения или дают их при особой наводке и лишь в весьма узкой области концентраций глушителя [4]. Обычно стекла получаются или довольно сильно заглушенными или совсем прозрачными. Поэтому фторсодержащие стекла мало пригодны для изготовления изделий со слабой и достаточно стабильной степенью заглушенности. Кроме того,

недостатком стекол, содержащих фториды, является большая летучесть фторидных соединений, существенно зависящая не только от вида фторсодержащих соединений, но и от технологических условий варки – температуры, продолжительности, скорости нагрева шихты и т. д. Поэтому стабильность составов и свойств получаемых стекол обеспечивается с трудом. Отрицательным фактором выступает также токсичность соединений фтора.

Поэтому основными глушителями для синтеза светорассеивающих стекол с высоким светопропусканием были выбраны фосфатные соединения. Фосфорсодержащие глушители обладают рядом преимуществ по сравнению с фтористыми [5–10]:

- изменяя концентрацию фосфорсодержащего сырья, можно получать стекла любой степени глушения;

- фосфатсодержащие стекла характеризуются значительно меньшими потерями глушителя при варке, при этом летучесть фосфатных соединений менее зависит от продолжительности варки и выработки стекла;

- исследования состава технологических выбросов при производстве глушеных стекол показали, что фосфатные глушители менее токсичны, чем фтористые.

Опаловые цинкфосфорсодержащие стекла отличаются слабой заглушенностью, но требуют введения небольших добавок (до 2%) CaO, BaO и B₂O₃ [10–11]. Последние улучшают технологические свойства и стабилизируют степень глушения. Большинство составов фосфатных глушеных стекол содержит повышенное количество оксидов щелочных металлов. В табл. 1 приведены некоторые рекомендуемые составы стекол с фосфатным глушителем. Многокомпонентность составов глушеных стекол способствует улучшению их выработочных свойств, повышению механической прочности и химической устойчивости изделий [1, 5–9].

Т а б л и ц а 1. Составы опаловых фосфорсодержащих глушеных стекол

Номер стекла	Содержание компонентов, мас.%									Источник
	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	BaO	
1	67	6	2,1	4,2	5,2	15,5	2,4–4,8	–	–	[6]
2	74,4	4,93	5,9	–	11,1	–	2,2	1,47	–	[7]
3	50–56	–	23–28	–	–	7–12	4–6	6–10	–	[8]
4	66–80	0,1–3,0	6–22	0,1–3,0	5–16	–	3–10	0,1–1,5	0,1–30	[9]
5	64,7	3,8	2–3	–	8,6	6,3	4,7	9,6	–	[10]
6	62	3,0	2,0	8,0	10,0	8,0	6,0	–	1,0	[1]

Следует отметить, что литературные данные по практическим составам слабозаглушенных стекол достаточно ограничены.

Методы исследования. Для получения светорассеивающих стекол для светодиодных источников света проведен синтез стекол на основе системы SiO₂–P₂O₅–ZnO при введении во все стекла этой системы постоянных количеств CaO, B₂O₃, Na₂O, K₂O (в сумме 25 мас.%). Оксид фосфора вводили через аммоний фосфорнокислый однозамещенный. Стекла варились в газопламенной печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,2 л при максимальной температуре варки 1480 °C с выдержкой в течение 2 ч, выливались в формы и отжигались при 550 °C.

Оптическое светопропускание измеряли на спектрофотометре MC 122 в интервале длин волн 300–1100 нм. Выделяемый спектральный интервал – от 3,7 нм (на длине волны 190 нм) до 3,0 нм (на длине волны 1100 нм). Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных стекол определяли методом дилатометрии на дилатометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch». Микроструктуру и химический (элементный и оксидный) состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Объекты исследовали без пробоподготовки. Изображения получены с реальной поверхности скола образца при увеличении в 1000–10000 раз. Исследования фазовых превращений стекол осуществляли на дериватографе фирмы NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus (Германия) при скорости подъема температуры 10 °C/мин в интервале 30–700 °C. Рентгенограммы

синтезированных материалов снимались на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей с использованием CoK_α - либо CuK_α -излучений с никелевым фильтром. Скорость записи 1–2°/мин в области углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку Join Comitee on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программу идентификации PD Win 2.0. «Порошковые методы рентгеновского анализа» (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Средние размеры частиц оценены из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая–Шерера:

$$d = k\lambda/\beta \cdot \cos\theta,$$

где d – средний размер кристаллитов, λ – длина волны, использованного излучения λ ($\text{CuK}\alpha$) = 1,54051 Å, β – ширина пика на половине высоты, θ – дифракционный угол.

Для более точного исследования произведен анализ с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия). Шаг сканирования – 0,001°.

Результаты и их обсуждение. Составы стекол и результаты их синтеза приведены на рис. 1. Анализ варочных и выработочных свойств синтезированных стекол показал, что все стекла хорошо проварились, но обладали повышенной вязкостью. Стекла 1–4 с минимальным содержанием P_2O_5 не проявили признаков глушения. Удовлетворительную степень рассеивания при сохранении высокого светопропускания проявили стекла 6, 7 и 8. Стекло 10 полностью заглушилось.

Особый интерес представляло поведение стекол при повторном нагреве, как характеристика устойчивости степени их глушения. В связи с этим все составы были подвергнуты термообработке в градиентной печи в интервале температур 500–1100 °С в течение 1 ч. Все стекла проявили достаточную устойчивость своих глушащих свойств в интервале 500–750 °С, и лишь выше 750 °С проявилось заметное усиление глушения. При термообработке выше 850 °С все стекла полностью заглушились.

Спектры пропускания стекол 6–8 имеют четко выраженный край поглощения, положение которого смещается в длинноволновую область спектра от 430 до 500 нм при увеличении содержания P_2O_5 . Коэффициент светопропускания (спектрофотометр МС-122) стекол 6, 7 и 8 находился в пределах 75–80% (в пересчете на 2 мм толщины), что отвечает стеклам с умеренной степенью глушения при сравнительно высоком светопропускании (рис. 2).

Для установления характера фазовых превращений в стеклах последние были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости подъема температуры 10 °С/мин в интервале температур 300–700 °С. Полученные кривые для стекол 6 и 10 приведены на рис. 3. На обоих дериватограммах четко проявляется наличие двух фаз ликвидационного характера. Одна из фаз с температурой размягчения 624–627 °С, очевидно, представляет собой матрицу, сохраняющую неизменность температуры размягчения в обоих стеклах, а вторая может быть отнесена к капельной фазе, вызывающей рассеяние света. Существенное отличие температур размягчения и количества второй фазы при переходе от слабозаглушенного стекла 6 к полностью глушеному стеклу 10 приводит к выводу, что на степень глушения влияют как различие в свойствах фаз, так и их количественное соотношение. Основной вывод, который можно

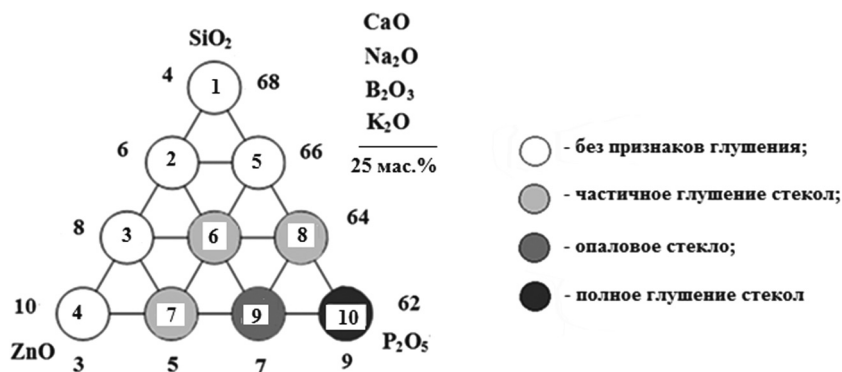


Рис. 1. Составы и результаты синтеза стекол на основе системы $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ с постоянным содержанием B_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O (в сумме 25 мас.%)

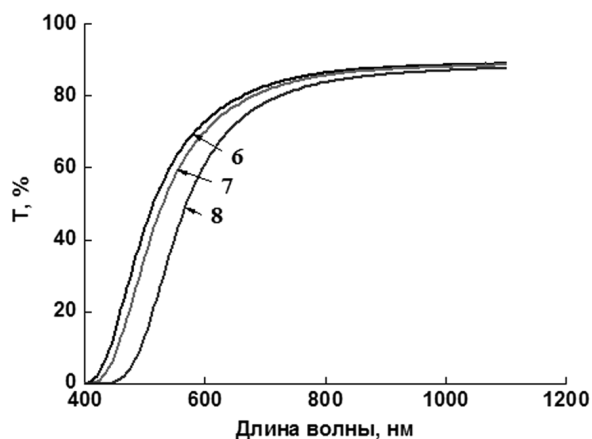


Рис. 2. Спектры оптического пропускания стекол 6, 7 и 8

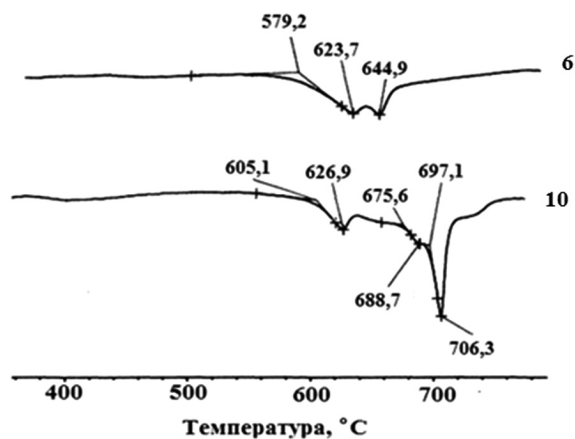


Рис. 3. Кривые ДСК стекол 6 и 10

сделать на основе полученных кривых – это ликвационный механизм глушения полученных стекол на начальном этапе.

Исследование структуры стекол на сканирующем электронном микроскопе стекол 6 и 10 выявило наличие равномерно распределенных ликвационных капель размером 0,1–0,2 мкм. В связи с очень малыми размерами микрон неоднородностей оказалось невозможным сделать микроанализ состава глушащей фазы. Однако усредненный анализ матричной фазы показал, что ее состав в результате ликвации несколько обеднился такими компонентами, как K_2O , ZnO и P_2O_5 , по сравнению с исходным составом стекла.

По-видимому, этими компонентами обогатилась капельная фаза. Рентгенограмма стекла 10, снятая на дифрактометре ДРОН-3, выявила очень незначительное присутствие кристаллической фазы, которая, очевидно, возникла на основе неоднородностей ликвационного характера, однако, первоначально ее расшифровать не удалось. Повторно была получена рентгенограмма на дифрактометре фирмы Bruker при максимально высокой чувствительности съемки в узком интервале углов 2θ . В этом случае удалось расшифровать состав кристаллической фазы, который подтвердил результаты микроанализа. Состав кристаллов, образовавшихся в капельной фазе, отвечает соединению $KZnPO_4$ (рис. 4).

Таким образом, механизм глушения исследуемых цинкфосфатных стекол можно представить как двухэтапный процесс: 1-я стадия – ликвационное разделение и 2-я стадия – частичная кристаллизация капельной фазы. Впервые установлено образование в качестве глушащей фазы – соединения $KZnPO_4$.

Свойства светорассеивающего стекла 6 приведены в табл. 2. Стекло 6 рекомендовано для получения светорассеивающих панелей для источников света на основе светодиодов повышенной мощности.

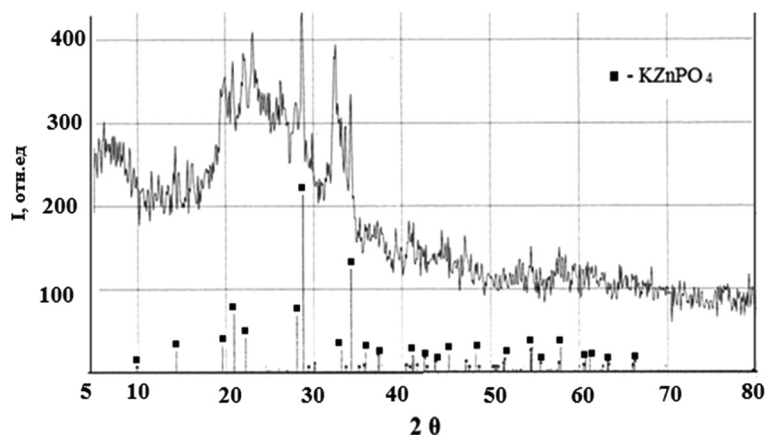


Рис. 4. Рентгенограмма стекла 10 в области 20–30 углов 2θ

Т а б л и ц а 2. Свойства светорассеивающего стекла 6

Наименования свойств	Показатели свойств
Температура варки, °С	1500
Температура начала размягчения, °С	630
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	95,0
Светопропускание в области 500–1000 нм, %	75–80
Размер глушащих частиц, мкм	0,15–0,20
Химическая устойчивость, гидролитический класс	III

Заключение. Установлена возможность получения светорассеивающих стекол с достаточно высокой светопрозрачностью или светопросвечиваемостью на основе силикатных стекол с фосфатным глушителем. Механизм глушения стекол, содержащих ZnO и P_2O_5 , протекает в две стадии – ликвационный распад и последующая частичная кристаллизация капельной фазы. Впервые установлено выделение в качестве глушащей фазы соединения KZnPO_4 .

Стекло рекомендовано для изготовления светорассеивающих панелей для источников уличного и дорожного освещения на основе светодиодов повышенной мощности. В связи с очень большой потребностью в таких высокоэкономичных светильниках считаем, что наиболее целесообразно производить светорассеивающие панели на линиях прокатного листового стекла, способных обеспечить четкий режим формования и охлаждения стекла, и получать достаточно стабильную и равномерную степень глушения.

Литература

1. Стекольная промышленность. Сер. 9. Обзор. информ. Глушеные стекла и материалы на их основе. М., 1982. Вып. 2.
2. Справочник по производству стекла / Под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича. М.: Стройиздат, 1963.
3. Чуркина Р. И., Литюшина В. В., Сивко А. П. Основы технологии электрических источников света. Саранск, 2003. С. 237.
4. Даувальтер А. Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. М.: Гизлегпром, 1957.
5. Гулоян Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий. Владимир, 2003.
6. Сильвестрович С. И. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1957. Вып. 24. С. 298.
7. Das C. R. // Centr. Glass and Ceramic Res. Inst. Bull. 1967. Vol. 14, N 3. P. 85.
8. Трифонова Т. Е., Саркисов П. Д., Смирнов В. Г. Стекольная промышленность. М.: ВНИИЭСМ, 1978. Вып. 3.
9. Патент ПНР № 72337. 1974.
10. Китайгородский И. И. Крашение и глушение стекла. М., 1935.
11. Варгин В. В. Производство цветного стекла. М.: Гизлегпром, 1940. С. 193.

N. M. BOBKOVA, E. E. TRUSOVA, A. S. DAMUT'

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LIGHT-DIFFUSING GLASSES FOR LED LIGHT SOURCES

Summary

The results for synthesis of light-diffusing glasses based on phosphate suppressor in the $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system doped by CaO, Na_2O , K_2O и B_2O_3 (25% w/w total). Light-diffusing glasses with high transparency. The main light-diffusing phase are liquate drops 0,15–0,2 μm in diameter, enriched with K_2O , ZnO and P_2O_5 , producing KZnP_2O_5 crystals.